

ヒドロシリルボランの合成と反応

| | |
|-----|---|
| 著者 | 小柳 涼汰 |
| 出版者 | 法政大学大学院理工学研究科 |
| 雑誌名 | 法政大学大学院紀要．理工学・工学研究科編 |
| 巻 | 59 |
| ページ | 1-2 |
| 発行年 | 2018-03-31 |
| URL | http://doi.org/10.15002/00021539 |

ヒドロシリルボランの合成と反応

SYNTHESIS AND REACTIONS OF HYDROSILYLBORANE

小柳涼汰

Ryota KOYANAGI

指導教員 河内敦

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Silylboranes containing Si-B bonds are expected to show high reactivity toward nucleophiles, reductants, heat, and light. Thus the silylboranes have received much attention in the fields of main group element chemistry and synthetic organic chemistry. Here, I report synthesis and reactions of hydrosilylborane **1**. Silyllithium **2** was prepared by Sn-Li exchange reaction of silylstannane **3** with *n*-BuLi and reacted with fluorodimesitylborane. **1** was isolated as yellow crystals by recrystallization from toluene. **1** was reacted with alcohols to give dimesitylsilane (**8**) and corresponding alkoxyborane **9**. Reactions of **1** with alkylolithiums afforded 1,1-dimesityl-2,2,2-trimethyldisilane (**7**), (alkyl)dimesitylsilanes **11**, 1,1,2,2-tetramesityldisilane (**12**), and other compounds after treatment with chlorotrimethylsilane.

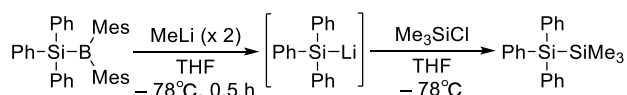
Key Words : silyllithium; hydrosilane; silylborane

1. 緒言

ケイ素－ホウ素結合を母体骨格にもつシリルボランは、典型元素化学および有機合成化学の分野において注目されており、精力的に研究されている。ケイ素原子上に官能基を有する官能性シリルボランは、求核剤、還元剤、熱、光等に対して高い反応性を示すことが期待される。

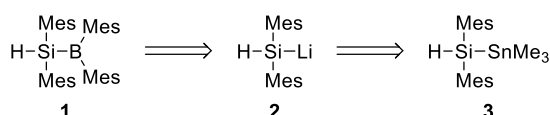
当研究室の河内らは以前、シリルボランに対して低温でアルキルリチウムを作用させることで、シリルリチウムが発生することを見いだしている (Scheme 1)¹⁾。

Scheme 1



本研究では、ケイ素原子上に水素原子を有する新規のヒドロシリルボラン **1** を合成し、その反応性の調査をおこなった。**1** を合成するために、シリルリチウム **2** およびその前駆体であるシリスタannan **3** の合成をおこなった (Scheme 2)。

Scheme 2



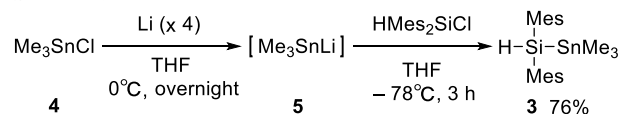
2. 実験

(1) シリスタannan **3** の合成

トリメチルクロロスタannan **4** とリチウムから調製したスタnnilリチウム **5** を、 -78°C でクロロジメシチルシランの THF 溶液に加え、3 時間攪拌した (Scheme 3)。順相シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) によ

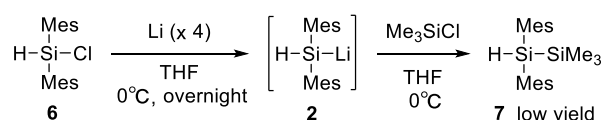
り、シリスタannan **3** を無色のオイルとして収率 76% で得た。

Scheme 3

(2) ヒドロシリルボラン **1** の合成

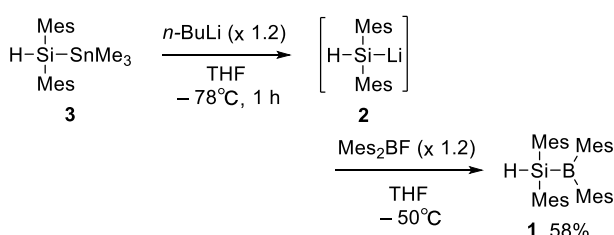
クロロシラン **6** とリチウムからシリルリチウム **2** を調製した (Scheme 4)²⁾。クロロトリメチルシランを加え、**2** を捕捉したところ、ジシラン **7** は低収率であった。

Scheme 4



そこで、スズリチウム交換を用いて **2** の調製をおこなうことにした。**3** の THF 溶液に *n*-ブチルリチウム－ヘキサン溶液を -78°C で 1 時間反応させ、**2** を調製した (Scheme 5)。続いて、ジメシチルフルオロボランの THF 溶液を -50°C で加えた。その後室温へ昇温して一晩攪拌した。トルエンから再結晶することで、**1** を黄色結晶として収率 58% で得た。**1** の X 線結晶構造解析の結果を Figure 1 に示す³⁾。

Scheme 5



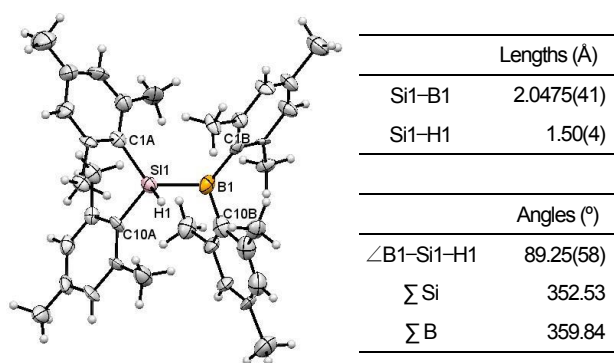


Figure 1. Crystal structure of **1**.

(3) アルコールとの反応

シリルボラン **1** の THF 溶液に、室温でアルコールを加えると、黄色溶液が無色透明になり、ジメシチルシラン (**8**) とアルコキシボラン **9** が生成した (Scheme 6)。内部標準を用いて ^1H NMR スペクトルにより定量した収率を Table 1 に示す。

Scheme 6

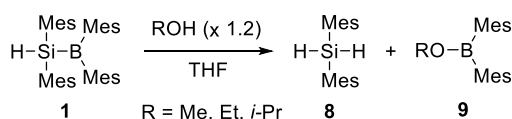


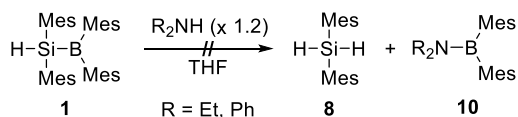
Table 1. Reactions of **1** with ROH.

| run | ROH | 8 | 9 |
|-----|----------------|----------|----------|
| 1 | MeOH | 89% | 89% |
| 2 | EtOH | 96% | 96% |
| 3 | <i>i</i> -PrOH | 95% | 81% |

(4) アミンとの反応

1 の THF 溶液に、室温でアミンを加え一晩攪拌したが、溶液の色は黄色のままであった。期待された **8** および **10** の生成は確認できず、**1** を回収した (Scheme 7)。

Scheme 7



(5) アルキルリチウムとの反応

3 の THF 溶液に、 0°C でアルキルリチウムを反応させると、反応溶液に電子移動を示唆する強い発色がみられた。反応溶液にクロロトリメチルシランを加えると、シリルリチウムの発生を示唆するジシラン **7** やアルキルシラン **11** を含む複数の生成物が得られた (Scheme 8)。内部標準を用いて ^1H NMR スペクトルにより定量した収率を Table 2 に示す。ヒドロキシボラン **14** の生成は確認された

が、収率は算出できなかった。

Scheme 8

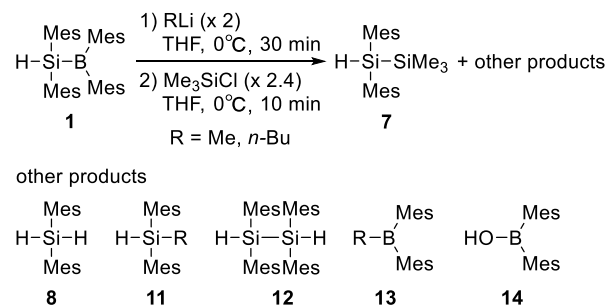


Table 2. Reactions of **1** with RLi.

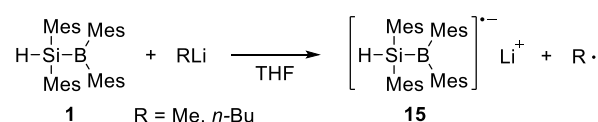
| run | R | 7 | 8 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----|--------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | Me | 43% | 0% | 36% | 4% | 17% | ※ |
| 2 | <i>n</i> -Bu | 29% | 16% | 23% | 4% | ※ | ※ |

※ 生成は確認できたが、収率は算出できず。

この発色は溶媒として THF を用いた場合にのみ見られ、ヘキサン、トルエンおよびベンゼンを用いた場合には、反応溶液の色は黄色のままであり、**1** が回収された。

アルキルリチウムを加えた際の反応溶液の強い発色は、ラジカル種 **15** が生成したことを示唆しており、**15** から **11** および **12** が生成されたと考えられる (Scheme 9)。詳細な反応機構については、現在、検討中である。

Scheme 9



3. 結言

シリルスタンナン **3** のスズーリチウム交換により発生させたシリルリチウム **2** とジメシチルフルオロボランを反応させ、ヒドロシリルボラン **1** を合成した。構造は X 線結晶構造解析によって決定した。**1** とアルコールとの反応ではヒドロシラン **8** とアルコキシボラン **9** が生成したが、アミンとの反応は進行しなかった。また、アルキルリチウムとの反応では、ジシラン **7** やアルキルシラン **11** を含む複数の生成物が得られた。

4. 参考文献

- 1) Kawachi, A.; Minamimoto, T.; Tamao, K. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1216.
- 2) Roddick, D. M.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1989**, *8*, 324.
- 3) 小柳涼汰, 河内敦, 日本化学会第 97 回春季年会, 2G-39 (2017).